Ueber das

Dibenzylchlorphosphin

und

einige Derivate desselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Hugo Ciani

aus **Düsseldorf.**

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1894.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Dem Andenken

seines unvergesslichen Vaters

und

seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0144

Einleitung.

Die Geschichte der Chemie führt uns wie die Wissenschaft selbst zwei grosse Abschnitte derselben vor Augen, den der anorganischen und den der organischen Chemie.

Zu einer Zeit, in der man sich in der ersteren schon vollständig heimisch fühlte, war man in der letzteren noch weit zurück. Das Material, welches zur Verfügung stand, stützte sich vielfach nur auf Annahmen, welchen eine feste, das Ganze zusammenfügende Grundlage fehlte. Erst die umfassenden Untersuchungen Liebig's und seiner Schüler und insbesondere die in den Jahren 1857 und 1858 von Kékulé entwickelte Valenztheorie, machten es möglich, Gesetzmässigkeiten in dem bisher zusammenhangslosen Material zu erkennen und verhalfen der organischen Chemie zu der ungeahnten Höhe, welche dieselbe zur Zeit einnimmt.

Wenn man nun die überaus grosse Mannigfaltigkeit der organischen Verbindungen betrachtet, so bietet eine Gruppe derselben ein ganz besonderes Interesse, da in ihr gewissermassen eine Vereinigung der beiden grossen Hauptabschnitte der Chemie stattfindet. Es ist die Gruppe der metallorganischen und der sich an diese anschliessenden Verbindungen. Unter ihnen sind durch besondere Reaktionsfähigkeit

diejenigen ausgezeichnet, welche die Elemente der Stickstoffgruppe oder der fünften Gruppe des periodischen Systems (Hauptreihe) also in umgekehrter Reihenfolge: Wismuth, Antimon, Arsen, Phosphor und Stickstoff enthalten.

Es sei mir gestattet, in dem Folgenden den für diese Arbeit in Betracht kommenden Phosphorverbindungen etwas näher zu treten. Schon in früher Zeit waren organische Phosphorverbindungen bekannt; so hatte Thénard[1]) im Jahre 1846 bereits ein Trimethylphosphin $P(CH_3)_3$ und den methylierten zweifach Phosphorwasserstoff $(CH_3)_2P = P(CH_3)_2$ entdeckt. Später erhielt A. W. Hoffmann[2]) Phosphorverbindungen mit aromatischen Resten, so das Benzylphosphin, indem er Benzylchlorid, Jodphosphonium und Zinkoxyd auf einander einwirken liess.

$$2\,C_6H_5{-}CH_2Cl + 2\,PH_4J + ZnO =$$
$$2\,P(CH_2{-}C_6H_5)H_2HJ + ZnCl_2 + H_2O.$$

In dieser Verbindung ist jedoch der Phosphor nicht im Kern, sondern in der Seitenkette gebunden, und dieselbe bildet eigentlich erst den Uebergang zu den wahren aromatischen Phosphorverbindungen. Das Verdienst, den Weg zur Darstellung der letzteren gebahnt zu haben, gebührt A. Michaelis[3]), welcher im Jahre 1873 das Phosphenylchlorid darstellte.

Dieses Chlorid von der Zusammensetzung $C_6H_5PCl_2$ wurde der Ausgangspunkt für eine grosse Anzahl aromatischer Phosphorverbindungen. Es wurden diese hierdurch ein besonderer Abschnitt in der Chemie, indem sie, wie schon oben angedeutet, ein Bindeglied zwischen den anorganischen und organischen Körpern darstellen.

---

[1]) Jahresberichte 1847. 645.
[2]) Ann. 104. 1.
[3]) Ann. 181. 265.

Es sei nunmehr im Folgenden der bereits dargestellten aromatischen Phosphorverbindungen unter Angabe der Litteraturquellen in aller Kürze gedacht.

A. Michaelis fand drei Methoden, um den von ihm Chlorphosphin genannten PCl_2-Rest in den Benzolkern einzuführen. Er leitete zunächst Phosphorchlorür-[1]) und Benzoldampf durch ein glühendes Rohr und erhielt hierbei das Phosphenylchlorid

$$C_6H_6+PCl_3 = C_6H_5PCl_2+HCl.$$

Ferner liess er Quecksilberdiphenyl[2]) auf Phosphortrichlorid bei höherer Temperatur und unter Druck einwirken.

Dieser Versuch führte zum gleichen Ziele, indem ebenfalls Phosphenylchlorid entstand:

$$(C_6H_5)_2Hg+PCl_3 = C_6H_5PCl_2+HgClC_6H_5.$$

Als dritter Weg zur Darstellung der Chlorphosphine ergab sich andauerndes Kochen der Kohlenwasserstoffe mit Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid[3]). Da nun das erste Verfahren nur auf Benzol selbst in Anwendung gebracht werden konnte, das zweite auch nur dann, wenn die betreffenden Queksilberverbindungen dargestellt werden können (was nicht immer möglich ist), so war es ein überaus glücklicher Griff, das Aluminiumchlorid als Vermittler der Reaktion zu wählen.

Mittelst dieser modificierten Friedel-Crafts-schen Reaction war ein Verfahren von allgemeiner Anwendbarkeit gefunden.

Michaelis und Paneck[4]) stellten auf diese Weise das para-Tolylphosphorchlorür $CH_3(1)C_6H_4+PCl_2(4)$

---

[1]) Ann. 181. 280.
[2]) Ann. 181. 282.
[3]) Ann. 202. 203.
[4]) Ann. 212. 203.

dar, eine farblose Krystallmasse, die bei 25° C. schmilzt und bei 245° C. unzersetzt siedet.

Aus diesem liess sich durch Einleiten von trockenem Chlor unter Kühlung das para-Tolylphosphortetrachlorid $CH_3(1)C_6H_4PCl_4(4)$ darstellen, eine feste hellgelbe Masse, die bei 42° C. schmilzt, begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und unter Bildung des Paratolylphosphoroxychlorids $C_7H_7POCl_2$ zerfliesst.

Mit Wasser zusammengebracht, entsteht aus dem para-Tolylchlorphosphin die paratolylphosphinige Säure $CH_3C_6H_4PO_2H_2$, ein Analogon der phosphorigen Säure. Dieselbe bildet nahezu quadratische Platten, ist farblos und durchsichtig und schmilzt bei 104 bis 105° C. Sie ist in Wasser fast unlöslich, leicht jedoch in Alcohol, schwerer in Aether.

Das p-Tolyltetrachlorphosphin sowohl wie das p.-Tolyloxychlorphosphin geben beim Zersetzen mit Wasser die p-Tolylphosphinsäure[1]).

$$C_7H_7PCl_4 + 3\,H_2O = C_7H_7PO(OH)_2 + 4\,HCl.$$
$$C_7H_7POCl_2 + 2\,H_2O = C_7H_7PO(OH)_2 + 2\,HCl.$$

Dieselbe bildet, aus Wasser krystallisiert, verfilzte wollige Nadeln von geringem Glanze und ist leicht in Alkohol und Aether löslich.

Sie schmilzt bei 189° C. und ist eine starke zweibasische Säure, die jedoch drei Reihen von Salzen bildet, nämlich saure, übersaure und neutrale.

Durch trockene Destillation der p.-tolylphosphinigen Säure entsteht neben p.-Tolylphosphinsäure[2]) das p-Tolylphosphin $CH_3(1)C_6H_4PH_2(4)$.

$$3\,C_7H_7PO_2H_2 = 2\,C_7H_7PO_3H_2 + C_7H_7PH_2$$

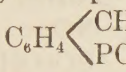
eine farblose Flüssigkeit von furchtbarem Geruch,

---

[1]) Ann. 212. 224.
[2]) Ann. 202. 233.

welche bei 178 ° siedet und bei —7 ° C. fest und krystallinisch wird.

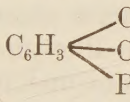
Das Ortho-Tolylchlorphosphin [1])



wurde durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf das in Tafeln krystallisierende Quecksilberditolyl erhalten. Dasselbe ist im Gegensatz zur Para-Verbindung flüssig und erstarrt selbst beim Abkühlen auf —20 ° C. nicht.

Es trübt sich im Lichte und an der Luft gelblich und siedet bei 244 ° C. Seine sonstigen Eigenschaften entsprechen vollständig denen des Para-Tolylchlorphosphins.

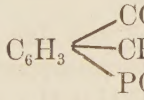
Weller stellte das 1.3.4.-Xylolphosphorchlorür [2])



und die entsprechende 1.3.2.-Verbindung dar [3]).

Das erstere bildet eine farblose das Licht stark brechende Flüssigkeit, die bei 256—258 ° C. siedet und an der Luft schwach raucht, letzteres siedet bei 253—254 ° C. und erstarrt bei —30 ° C. zu farblosen Nadeln.

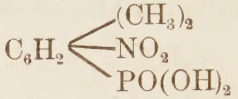
Ich hebe noch hervor, dass Weller durch Oxydation der Xylylphosphinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung die Toluphosphinsäure [4])



---

[1]) Ann. 202. 233.
[2]) Ber. 20. 1718.
[3]) Ber. 21. 1494.
[4]) Ber. 20. 1723.

durch Eintragen der Xylylphosphinsäure in rauchende Salpetersäure die Nitroxylylphosphinsäure [1])



erhielt.

Dieselbe krystallisiert in fast farblosen Nadeln und schmilzt bei 224° C.

Rothe liess Phosphortrichlorid auf Pseudocumol in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken und erhielt das Pseudocumylchlorphosphin [2]) $C_6H_2(CH_3)_3PCl_2$, eine farblose schwere Flüssigkeit, die bei 278—281° C. siedet.

Von den zahlreichen Derivaten dieses Chlorides führe ich das Phosphinopseudocumol und das Phenylhydrazinderivat an. Ersteres entsteht unter anderem durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pseudocumylphosphinsäure und bildet einen weissen krystallinischen Körper, dessen Schmelzpunkt bei 216° C. liegt [2]).

Mit Phenylhydrazin setzt sich das Pseudocumylchlorphosphin in der Weise um, dass sich salzsaures Phenylhydrazin und eine Verbindung $C_6H_6—NH—N=P—C_6H_{11}$ bildet.

$$C_9H_{11}PCl_2 + 3\,C_6H_5—NH-NH_2 =$$
$$C_9H_{11}P = N—NH—C_6H_5 + 2\,(C_6H_5—N_2H_3—HCl).$$

Dieses Pseudocumylphosphinphenylhydrazon [3]) bildet ein leichtes weisses Pulver, welches bei 175° C. unter Zersetzung schmilzt.

Rothe erhielt ferner aus den Rückständen von der Darstellung des Chlorphosphins eine Dipseudocumylphosphinsäure [4]) $[C_6H_2(CH_3)_3]_2PO(OH)$.

---

[1]) Ber. 20. 1722.
[2]) Rothe, Inaugural-Dissertation 1892.
[3]) Rothe, Inaugural-Dissertation 1892.
[4]) Rothe, Inaugural-Dissertation 1852.

Hecker stellte das Mesitylchlorphosphin[1])

$$C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_3\\PCl_2\end{cases}\ 1.\,3.\,5.\,2.$$

durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Mesitylen dar. Dasselbe bildet centimetergrosse wasserhelle Tafeln, die bei 35° bis 37° C. schmelzen.

O. Meyer erhielt das Cumylchlorphosphin[2])

$$C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\PCl_2\end{cases}$$

und das Cymylchlorphosphin[3]) $C_{10}H_{13}PCl_2$. Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Cumylchlorphosphin in ätherischer Lösung wurde das Diäthylcumylphosphin $C_{10}H_{13}P(C_2H_5)_2$ erhalten.

$$C_{10}H_{13}PCl_2+Zn(C_2H_5)_2 = C_{10}H_{13}(C_2H_5)_2+ZnCl_2.$$

Dasselbe ist eine den charakteristischen Phosphingeruch besitzende Flüssigkeit, die bei 260 bis 270° C. siedet.

Da nun die bisher dargestellten Chlorphosphine nur Derivate von Homologen des Benzols sind, so erschien es von Interesse, entsprechende Verbindungen mit höher molekularen Kohlenwasserstoffen darzustellen.

Ich habe desshalb auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Michaelis die Darstellung des Dibenzylchlorphosphins unternommen und werde von diesem und seinen Derivaten im Nachfolgenden eingehend berichten.

---

[1]) Hecker, Inaugural-Dissertation 1893.
[2]) O. Meyer, Inaugural-Dissertation 1893.
[3]) O. Meyer, Inaugural-Dissertation 1893.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Dibenzyl bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Zur Ausführung obiger Reaktion wurde folgendes Verfahren in Anwendung gebracht.

20 gr Dibenzyl, 26,6 gr Phosphortrichlorid und $2^1/_2$ gr Aluminiumchlorid werden in einem etwa 300 cbcm fassenden Kolben zusammengebracht. Anfangs tritt noch keine Salzsäureentwicklung ein, da durch den Auflösungsprocess des Dibenzyls eine bedeutende Temperaturerniedrigung stattfindet, erhitzt man jedoch, so wird die Salzsäureentwicklung ausserordentlich stark. Um die Reaktion zu beenden, ist ein Kochen von 2—3 Tagen notwendig, welche Operation am zweckmässigsten auf einem Sandbade am Rückflusskühler vorgenommen wird.

Die im Anfange sehr starke Salzsäureentwickelung hatte dann fast ganz aufgehört, die Flüssigkeit hatte sich rotbraun gefärbt und war dickflüssig geworden. Zuweilen kam es auch vor, dass Schichtenbildung eintrat, indem sich der Kolbeninhalt in zwei Schichten teilte, deren obere klar war und das gebildete Chlorphosphin, Dibenzyl und Phosphortrichlorid enthielt, während in der unteren undurchsichtigen Schicht sich fast das gesammte Chloraluminium befand und welche ausserdem noch Chlorphosphin wahrscheinlich als Doppelverbindung mit Chlor-

aluminium enthielt, aus welcher, wie später noch erwähnt wird, sich phosphinige Säure gewinnen liess.

Der Kolbeninhalt wurde nun wiederholt mit trocknem Petroläther ausgeschüttelt, welcher das gebildete Chlorphosphin löste, während das Aluminiumchlorid zurückblieb und sich als gelbrote zähe Masse an den Wandungen des Gefässes absetzte und so ein Abgiessen der ätherischen Lösung zuliess. Die letztere lässt man nun in einem nur lose bedeckten Scheidetrichter stehen und zwar etwa 12 Stunden lang. Die so hinzutretende Feuchtigkeit bewirkt, dass sich etwa mitgerissenes Aluminiumchlorid absetzt und so leicht von der ätherischen Schicht getrennt werden kann, damit dieselbe bei der nachherigen Destillation keine Zersetzungen erleidet. Der Petroläther wird alsdann auf dem Wasserbade abdestilliert, weshalb man zweckmässig auch nur bis etwa 70° siedenden Petroläther anwendet, wobei gleichzeitig der grösste Teil des überschüssigen Phosphorchlorürs mit übergeht. Es wird hierauf bis 140° C. erhitzt und die restierende gelbgefärbte Flüssigkeit der fraktionierten Destillation im luftverdünnten Raume und im Kohlensäurestrome unterworfen. Sie enthält das gebildete Chlorphosphin.

Die angewandten Mengen von Dibenzyl betrugen 20—25 gr und überschritten niemals die Grenze von 50 gr. Die Ausbeute an reinem Chlorphosphin schwankt zwischen 15—20 % und ist mit bedeutenden Verlusten verbunden, da es sehr schwer von anhaftenden Kohlenwasserstoffen zu trennen ist und bleibt also hinter derjenigen bei Anwendung des Toluols und Xylols zurück.

Es wurde zur Ausführung der obigen Reaktion stets selbstgefertigtes Aluminiumchlorid und Dibenzyl angewendet. Letzteres wurde durch Einwirkung von Natrium auf Benzylchlorid in Toluol gelöst, dargestellt.

Dibenzylchlorphosphin
(Dibenzylphosphorchlorür).

$C_{14}H_{13}PCl_2$.

Das Dibenzylchlorphosphin bildet eine gelbliche das Licht stark brechende dicke Flüssigkeit, welche bei 250° C. und 60 mm Druck siedet und schwach an der Luft raucht. Beim Abkühlen auf $-20°$ C. wird es fest und schmilzt bei $+2°$ C.

Die Analysen ergaben:

0,1742 gr Substanz
gaben 0,1731 gr AgCl = 0,0428 gr Cl.

Berechnet für $C_{14}H_{13}PCl_2$:	Gefunden:
Cl. 24,7 %.	24,63 %.

Das Dibenzylchlorphosphin addirt Chlor unter starkem Erhitzen und zersetzt sich mit Wasser und Alkohol unter Bildung von dibenzylphosphiniger Säure unter lebhafter Reaktion und Abscheidung von Salzsäure resp. Aethylchlorid und zwar nach folgender Gleichung:

$$C_{14}H_{13}PCl_2 + 2\,H_2O = C_{14}H_{13}PHOOH + 2\,HCl.$$
$$C_{14}H_{13}PCl_2 + 2\,C_2H_5OH = C_{14}H_{13}PHOOH + 2\,C_2H_5Cl.$$

Dibenzyltetrachlorphosphin
(Dibenzylphosphortetrachlorid).

$C_{14}H_{13}PCl_4$.

Leitet man über das oben beschriebene Dibenzylchlorphosphin trocknes Chlorgas, so wird letzteres, analog wie beim Phosphorchlorür, aufgenommen, weshalb es notwendig ist, genügend zu kühlen, da sonst leicht Spaltungen eintreten, die sowohl die Ausbeute als auch die Reinheit des Produktes sehr beeinträchtigen.

Das Produkt dieser Reaktion ist das Dibenzylphosphortetrachlorid, Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_{14}H_{13}PCl_2 + 2\,Cl = C_{14}H_{13}PCl_4.$$

Das Einleiten des Chlors geschieht am vorteilhaftesten in einem kleinen leicht zugänglichen Kölbchen, da es nötig ist, die erstarrende Masse mehrere Male zu durchstechen, auch ist es empfehlenswerth, nie zu grosse Mengen auf einmal zu verarbeiten, und nur langsam Chlor zutreten zu lassen, um Spaltungen zu vermeiden.

Die Bildung des Dibenzylphosphortetrachlorids ist beendet, sobald die Masse erstarrt ist. Man unterbricht nun schnell die Chlorzuleitung und entfernt das überschüssige Chlor durch Einleiten trockner Kohlensäure. Die Verbindung zieht begierig Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfliesst unter Bildung des Dibenzylphosphoroxychlorids. Mit wenig Wasser zersetzt sich das Dibenzylphosphortetrachlorid zu Dibenzylphosphoroxychlorid, welches aber bei Zusatz von mehr Wasser in Dibenzylphosphinsäure übergeht, und zwar nach folgender Gleichung:

$$C_{14}H_{13}PCl_4 + H_2O = C_{14}H_{13}POCl_2 + 2\,HCl.$$

$$C_{14}H_{13}POCl_2 + H_2O = C_{14}H_{13}PO(OH)_2 + 2\,HCl.$$

Da nun eine Analyse wegen der leichten Zersetzlichkeit des Dibenzylphosphortetrachlorids nicht gut möglich war, so wurde dis Zusammensetzung durch die Gewichtszunahme an Chlor bestimmt.

0,4430 gr $C_{14}H_{13}PCl_2$ zeigten eine Gewichtszunahme von 0,995 gr, während sie der Formel nach 0,1110 hätte betragen müssen.

Das Dibenzylphosphortetrachlorid ist eine feste hellgelb gefärbte Krystallmasse, welche sich in trocknem Benzol leicht löst. Es schmilzt bei etwa 65° C.

Dibenzyloxychlorphosphin
(Dibenzylphosphoroxychlorid).

$C_{14}H_{13}POCl_2$.

Das Dibenzyloxychlorphosphin wird am besten erhalten durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Dibenzylphosphortetrachlorid

$$C_{14}H_{13}PCl_4 + SO_2 = C_{14}H_{13}POCl_2 + SOCl_2.$$

Es entsteht auch wie oben erwähnt durch Einwirkung von wenig Wasser auf das Tetrachlorid. Man bringt zur Darstellung des Oxychlorids das Tetrachlorid in ein Kölbchen und leitet trockne schweflige Säure ein, wodurch das Tetrachlorid unter Wärmung zu einer hellgelben Flüssigkeit zerfliesst, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Es ist dies ein Gemenge des Oxychlorids mit Thionylchlorid, welche beide durch Schmelzen und Fraktionieren getrennt werden können.

Das Dibenzyloxychlorphosphin ist eine gelblich weisse Krystallmasse, welche bei 75° C. schmilzt und sehr schnell an der Luft zerfliesst. Es wurde im Kohlensäurestrome und luftverdünnten Raume der fraktionierten Destillation unterworfen und siedet bei 300° C. und 50 mm Druck. Die Analyse wurde mit Substanz ausgeführt, welche längere Zeit zur Entfernung anhaftender Salzsäure über Natronkalk gestanden hatte.

0,3223 gr Substanz
gaben mit Kalk geglüht 0,2559 gr AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{13}POCl_2$:	Gefunden:
Cl 20,07 %.	19,64 %.

Dibenzylphosphinige Säure.

$C_{14}H_{13}P(OH)_2$.

Die dibenzylphosphinige Säure, welche der phosphorigen Säure entspricht, wird leicht durch Zersetzen des Dibenzylchlorphosphins mit Wasser erhalten und zwar nach folgender Gleichung:

$$C_{14}H_{13}PCl_2 + 2\,H_2O = C_{14}H_{13}PHOOH + 2\,HCl.$$

Da jedoch die Darstellung des reinen Chlorides mit vielen Umständlichkeiten und bedeutenden Verlusten verknüpft ist, so erschien es vorteilhafter, die Säure aus dem unreinen noch mit Dibenzyl zersetzten bis 150° C. abdestillirten Chloride zu gewinnen und erwies sich folgendes Verfahren als das zweckmässigste. Man lässt das Chlorid zu einem bedeutenden Ueberschusse von Wasser hinzutropfen und löst die als schweres Oel ausgeschiedene Säure durch Zusatz von wässerigem Ammoniak unter Erwärmen auf dem Wasserbade, wobei das anhaftende Dibenzyl ungelöst bleibt. Nach dem Erkalten schüttelt man die milchige Flüssigkeit mehrere Male mit wenig Aether aus. Das Dibenzyl geht alsdann in den Aether und lässt sich so sehr leicht von der Säure trennen. Die ammoniakalische Flüssigkeit, welche die Säure enthält, wird hierauf durch Abdampfen vollständig vom Aether befreit und erkalten gelassen. Hierauf fällt man mit Salzsäure die Säure aus. Dieselbe scheidet sich als weisser voluminöser Niederschlag ab. Verwendet man bei obigem Verfahren statt Ammoniak Natronlauge, so scheidet sich ein Theil der Säure als schwer lösliches Natronsalz aus und zwar ist diese Abscheidung die charakteristische Reaktion der dibenzylphosphinigen Säure. Löst man nämlich die Säure in wenig Natronlauge und setzt noch mehr der letzteren zu, so scheidet sich

das Salz nach einiger Zeit als dicker voluminöser Niederschlag aus. Die ausgeschiedene Säure wird in verdünntem Alkohol gelöst und die Lösung im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen. Die Säure krystallisiert alsdann in schönen durchsichtigen perlmutterglänzenden Blättchen, ist leicht in siedendem verdünnten Alkohol löslich, sehr wenig in Wasser, fast garnicht in Aether. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 156—157° C. An der Luft ist sie sehr beständig.

Die Analysen ergaben bei der Verbrennung mit einem Gemisch von 1 Teil Kaliumdichromat und 10 Teilen chromsaurem Blei:

I. 0,2485 gr Substanz lieferten 0,1513 gr H_2O und 0,6274 gr CO_2.

II. 0,2106 gr Substanz gaben 0,1194 gr H_2O und 0,5329 gr CO_2.

III. 0,2197 gr. Substanz gaben 0,1189 gr H_2O und 0,5502 gr CO_2.

0,3051 gr Substanz gaben 0,1355 gr MgP_2O_7.

Berechnet für $C_{14}H_{13}PO_2H_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C 68,6 %	68,9 %	69,02 %	68,8 %
H 6,01 %	6,02 %	6,2 %	6,05 %
P 12,6 %	12,3 %		

Die dibenzylphosphinige Säure ist eine schwache einbasische Säure und bildet nur eine Reihe von Salzen. Der anfangs erwähnte harzige Rückstand wurde mit Wasser zersetzt und längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das Aluminiumchlorid ging alsdann zum grössten Teile in Lösung. Die abfiltrierte zähe Masse wurde längere Zeit am Rückflusskühler mit Alkohol erhitzt und das Filtrat der Krystallisation überlassen. Es schied sich nach einiger Zeit ein weisses Pulver ab, welches den

Schmelzpunkt 156—157 ° C. zeigte, mithin also phosphinige Säure war.

Der vom Alkohol abfiltrierte Rückstand wurde in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure versetzt. Es schied sich eine gelbliche zähe Masse aus, welche sehr schmierig war. Sie wurde mehrere Male in Alkohol gelöst, konnte aber nicht von der Schmiere getrennt werden. Um zu untersuchen, ob sie vielleicht eine Diphosphinsäure enthielt, wurde versucht, das Silbersalz darzustellen. Da sie jedoch Silberlösung reducierte, mithin also kein beständiges Silbersalz bildete, so war es klar, dass sie phosphinige Säure enthielt. Da die Masse nicht von der Schmiere zu befreien war, so wurde von ihrer weiteren Verwendung Abstand genommen.

Dibenzylphosphinigsaures Kalium.

$C_{14}H_{13}POHOK$.

Das Salz wurde dargestellt, indem die Säure in Alkohol gelöst und mit Aetzkali genau neutralisiert wurde. Die Lösung wurde zuerst auf dem Wasserbade zur Concentration eingedampft und dann im luftverdünnten Raume der Krystallisation überlassen. Das Salz schied sich als weisse krystallinische Masse aus, welche auf einer porösen Thonplatte von der Mutterlauge getrennt und im Exsiccator getrocknet wurde. Es ist etwas hygroskopisch und leicht in Wasser und Alkohol löslich.

0,2960 gr bei 60 ° C. getrocknete Substanz gaben 0,2392 gr K_2PtCl_6.

Berechnet für $C_{14}H_{13}P$:	Gefunden:
K 13,7 %.	13,5 %.

Dibenzylphosphinigsaures Ammonium.

$C_{14}H_{13}POHONH_4$.

Die Säure wurde zur Darstellung dieses Salzes in überschüssigem Ammoniak gelöst und die Lösung vorsichtig auf dem Wasserbade zur Concentration verdampft, filtriert und im luftverdünnten Exsiccator über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen. Es schieden sich schöne durchsichtige Blättchen ab, welche einen lebhaften Seidenglanz besassen.

Das dibenzylphosphinigsaure Ammonium ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

0,1740 gr Substanz gaben 0,00866244 gr N.

Berechnet für $C_{14}H_{13}POHONH_4$:	Gefunden:
N 5,24 %.	5,09 %.

Dibenzylphosphinigsaures Blei.

$(C_{14}H_{13}PO_2H)_2Pb$.

Die neutrale wässerige Lösung des Kaliumsalzes gab beim Versetzen mit essigsaurem Blei einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher auf einem Filter gesammelt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wurde.

0,3021 gr Substanz gaben 0,1317 gr $PbSO_4$.

Berechnet für $(C_{14}H_{13}PO_2H)_2Pb$:	Gefunden:
Pb 29,54 %.	29,3 %.

Dibenzylphosphinigsaures Kupfer.

$(C_{14}H_{13}POOH)_2Cu$.

Das dibenzylphosphinigsaure Kupfer entsteht, wenn man die Lösung des neutral reagierenden Kaliumsalzes mit Kupfersulfat, welches anhaltend mit Kupferkarbonat gekocht war, versetzt.

Es fällt als hellblaues krystallinisches Pulver aus. Dasselbe wurde abfiltriert und auf porösen Thonplatten im luftverdünnten Exsiccator getrocknet.

0,2998 gr der bei 60 ° C. getrockneten Substanz gaben 0,0430 gr Cu_2S.

Berechnet für $(C_{14}H_{13}POOH)_2Cu$.	Gefunden:
Cu 11,39 %.	11,4 %.

Dibenzylphosphinigsaures Phenylhydrazin.

$C_{14}H_{13}PO_2H_2 \cdot C_6H_5—NH—NH_2$.

Bringt man zu der alkoholischen Lösung der phosphinigen Säure Phenylhydrazin, jedoch nicht im Ueberschuss, so fällt nach einiger Zeit das Salz in schönen weissen Blättchen aus. Dieselben bräunen sich sehr schnell an der Luft und krystallisieren aus Wasser in schönen durchsichtigen Nädelchen.

0,1782 gr Substanz gaben 0,0013639 gr N.

Berechnet für $C_{14}H_{13}PO_2H_2C_6H_5—NH—NH_2$:	Gefunden:
N 7,9 %.	7,7 %.

Das Salz schmilzt bei 219 ° C. und ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht dagegen in heissem Wasser, Alkohol und Aether.

Dibenzylphosphinsäure.

$C_{14}H_{13}PO(OH)_2$.

Die Dibenzylphosphinsäure entsteht aus dem Tetrachlorid $C_{14}H_{13}PCl_4$ durch Eintragen desselben in Wasser. Es bildet sich dabei, besonders wenn etwas erhitzt wird, zuerst das Oxychlorid, welches als schwere, ölige Flüssigkeit zu Boden sinkt und erst bei weiterem Erhitzen sich unter Bildung der Phosphinsäure zersetzt. Am besten rein lässt sich die Säure aus dem Oxychlorid darstellen.

Man schmilzt dasselbe, lässt es zu warmem Wasser tropfen und kocht einige Zeit auf dem Wasserbade. Die noch etwas Oxychlorid enthaltende Säure hat sich alsdann als öliger Kuchen am Boden des Gefässes abgesetzt. Das Wasser wird hierauf abgegossen, der Kuchen in Ammoniak gelöst und die filtrirte, klare Lösung mit Salzsäure versetzt. Die Phosphinsäure fällt alsdann als schöne krystallinische Masse aus.

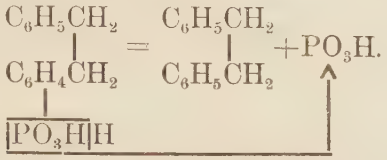
Dieselbe wird in verdünntem heissen Alkohol gelöst und der Krystallisation überlassen. Die Dibenzylphosphinsäure schmilzt bei 256° C. und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in sehr schönen durchsichtigen Blättchen von lebhaftem Seidenglanze oder bei langsamem Krystallisieren in kleinen Nädelchen, welche korallenförmig zusammenstehen. Die Säure ist in kaltem Wasser unlöslich, leichter jedoch in heissem, leicht in verdünntem Alkohol. In Aether ist sie wenig löslich.

Die Analyse ergab:

0,2466 gr Substanz,
mit Bleichromat und Kaliumdichromat verbrannt,
lieferten 0,5801 gr CO_2 und 0,1331 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C 64,1 %	63,79 %
H 5,7 %	6,00 %.

Erhitzt man die Phosphinsäure über ihren Schmelzpunkt hinaus, so zerfällt sie in Dibenzyl- und Meta-Phosphorsäure.



Ersteres wurde durch Umkrystallisieren rein erhalten und zeigte den richtigen Schmelzpunkt 52 ° C. Letztere wurde mit Wasser dem kohligen Rückstande entzogen und nach Uebergang in Orthophosphorsäure mittelst der bekannten Molybdän-Reaktion nachgewiesen.

Die Verbindung ist eine zweibasische Säure, die zwei Reihen von Salzen bildet.

Dibenzylphosphinsäure, erhalten durch Oxydation der phosphinigen Säure mit Kaliumpermanganat.

Da die Darstellung des reinen Oxychlorids schwierig ist, so schien es vorteilhafter, zu versuchen, die Säure aus der leichter zu erhaltenden phosphinigen Säure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zu gewinnen.

Zu diesem Zwecke wurden 5 gr (3 Moleküle) Säure in Kalilauge gelöst und zu einem Liter verdünnt, alsdann wurden 2,1 gr (2 Moleküle) Kaliumpermanganat, in Wasser gelöst, auf einmal hinzu-

gegeben und das Ganze auf 60° C. erhitzt. Nach 12 Stunden hatte sich die Lösung entfärbt und war die Oxydation vollendet.

Hierauf wurde von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltriert und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der so erhaltene Rückstand wurde mit concentrierter Salzsäure zu einem Brei angerührt und dem hierdurch entstandenen Gemisch von Chlorkalium und freier Säure letztere durch absoluten Alkohol entzogen.

Das alkoholische Filtrat wurde eingedampft und das restierende gelbe Oel in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure versetzt.

Die Säure fällt alsdann als weisse voluminöse Krystallmasse aus. Dieselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Sie bildet sehr schöne durchsichtige Blättchen von lebhaftem Seidenglanze, welche bei 256° C. schmelzen und dieselben Eigenschaften zeigen wie die aus dem Oxychlorid erhaltene Phosphinsäure.

Sie ist also identisch mit derselben.

Die Analyse ergab:

0,1897 gr Substanz
gaben 0,4430 gr CO_2 und 0,1041 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C 64,1 %	63,69 %
H 5,7 %	6,1 %

Saures dibenzylphosphinsaures Kalium.

$C_{14}H_{13}PO_3HK$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde die neutrale Lösung der Säure in Kalilauge mit einem Ueberschuss von Säure versetzt und auf dem Wasserbade eingedampft. Das Salz scheidet sich dann in weissen

Blättchen ab, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösen.

0,2499 gr Substanz gaben 0,1900 gr K_2PtCl_4.

Berechnet:	Gefunden:
K 11,7 %	12 %.

Neutrales dibenzylphosphinsaures Blei.

$(C_{14}H_{13}PO(O)Pb)_2$.

Setzt man zu der neutralen Lösung des dibenzylphosphinsauren Kaliums essigsaures Blei, so fällt das Salz als weisser voluminöser Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltriert und auf porösen Thonplatten getrocknet.

0,3250 gr Substanz gaben 0,2028 gr $PbSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
Pb 62,2 %.	62,4 %.

Neutrales dibenzylphosphinsaures Silber.

$C_{14}H_{13}PO(O)Ag$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde die Säure in überschüssigem Ammoniak gelöst, der Ueberschuss vorsichtig abgedampft und dann die Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt. Es fiel sofort ein weisser, die ganze Flüssigkeit zum Stocken bringender Niederschlag aus. Derselbe wurde im Dunklen auf Thonplatten getrocknet und dann etwa 12 Stunden bei 70° C. getrocknet. Das Salz färbte sich am Lichte sehr rasch erst violett und dann dunkelbraun.

0,1695 gr Substanz gaben 0,1024 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Ag 45,3 %	45,5 %.

Dibenzylphosphinsaures Phenylhydrazin.

$C_{14}H_{13}PO(OH)_2 - C_6H_5 - NH - NH_2$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde die Phosphinsäure in Alkohol gelöst und nach und nach Phenylhydrazin, jedoch nicht im Ueberschuss hinzugegeben. Das Salz fällt nach einiger Zeit in sehr schönen weissen Blättchen aus, welche bei 230 ° C. unter Zersetzung schmelzen. Das Salz ist unlöslich in kaltem Wasser, nicht sehr leicht löslich in heissem Wasser, leicht jedoch in Alkohol. Es ist beständiger als das entsprechende Salz der phosphinigen Säure.

Die Analyse ergab 7,3 % Stickstoff, während sich 7,5 % berechnen.

Dibenzylphosphinphenylhydrazon.

$C_{14}H_{13}P = N - NH - C_6H_5$.

Bringt man Dibenzylchlorphosphin und Phenylhydrazin zusammen, so reagieren dieselben so, dass unter Abscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin der Rest eines Moleküls Phenylhydrazin die freigewordenen Valenzen des Phosphors bindet und zwar nach folgender Gleichung:

$$C_{14}H_{13}PCl_2 + 3\,C_6H_5 - NH - NH_2 =$$
$$C_{14}H_{13}P = N - NH - C_6H_5 + 2\,(C_6H_5NH - NH_2 - HCl).$$

Um obige Reaktion auszuführen, wurden 9 gr Phenylhydrazin in trocknem Aether gelöst und nach und nach die ätherische Lösung von 7 gr Dibenzylchlorphosphin hinzugegeben. Es fiel sofort ein weisser Niederschlag von salzsaurem Phenylhydrazin aus, welcher nach einigem Stehen abfiltriert und mehrere Male mit Aether ausgewaschen wurde.

Aus dem gelblichen anfangs klaren Filtrate schied sich schon nach kurzer Zeit die Verbindung als weisses Pulver aus. Der Aether wurde darauf auf dem Wasserbade abdestilliert. Es restierte eine gelbliche etwas verschmierte Krystallmasse, welche nun längere Zeit am Rückflusskühler mit trocknem Petroläther erhitzt wurde. Nachdem dieser abgegossen, wurde nochmals längere Zeit mit Essigäther gekocht. Dieser färbte sich alsbald gelbrot und nahm die Schmiere in sich auf, während die Verbindung als reines weisses Krystallpulver zurückblieb.

Der Aether wurde hierauf abfiltriert, die Verbindung mehrere Male mit Essigäther gewaschen, im luftverdünnten Exsiccator getrocknet und behufs Abscheidung von etwaigem anhaftenden salzsauren Phenylhydrazin so lange mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine Reaktion mehr auf Chlor gab.

0,1325 gr der Verbindung gaben 0,001159881 gr N.

Berechnet:	Gefunden:
N 8,8 %.	8,75 %.

Das Dibenzylphosphinphenylhydrazon ist ein weisses krystallinisches Pulver, welches sich schnell an der Luft bräunt. Es schmilzt bei 160° C. unter Zersetzung und ist unlöslich in Aether, wenn es einmal daraus ausgeschieden, ebenfalls unlöslich in Wasser. Kocht man dasselbe mit Wasser, so geht es unter Bildung des Phenylhydrazinsalzes der phosphinigen Säure und freiem Phenylhydrazin in Lösung. Ersteres scheidet sich nach kurzer Zeit aus und wurde am Schmelspunkt erkannt, während letzteres in dem Filtrate durch Reduktion von Fehling's Lösung nachgewiesen wurde.

Der oben erwähnte petrolätherische Auszug schied beim Verdunsten eine gelbe dicke Flüssigkeit

aus, welche, dem Geruche nach zu urtheilen, ein Phosphin war, da jedoch zu geringe Mengen zur Verfügung standen, so musste von einer näheren Untersuchung Abstand genommen werden.

Dibenzylphosphin.

$C_{14}H_{13}PH_2$.

Das Phosphin wurde durch trockne Destillation der dibenzylphosphinigen Säure dargestellt und zwar nach folgender Reaktion:

$$3\,C_{14}H_{13}P(OH)_2 = C_{14}H_{13}O(OH)_2 + C_{14}H_{13}PH_2.$$

Zu diesem Zwecke wurden 20 gr der phosphinigen Säure in einer verdünnten Kohlensäureatmosphäre der trocknen Destillation unterworfen. Es wurde anfangs sehr vorsichtig erhitzt, aber bei etwa 100° C. gingen mit den Wasserdämpfen Spuren von Phosphin über, nachdem das Thermometer auf 110° C. gestiegen war, trat eine äusserst lebhafte Reaktion ein, und unter fortwährendem Steigen des Thermometers ging bei etwa 190° C. das Phosphin von selbst über, zum Schlusse wurde noch etwas erhitzt. Das Dibenzylphosphin ist eine weisse glasige Masse, welche bei 190° C. und 45 mm Druck siedet und bei 75° C. schmilzt, von widerwärtigem charakteristischen Geruch, der jedoch bei Weitem nicht so schlimm ist, als derjenige des Phenyl- und Tolylphosphins.

Wegen der ausserordentlichen geringen Ausbeute der Substanz, welche ausserdem, der nicht zu vermeidenden Abspaltung von Dibenzyl wegen, nicht ganz rein zu erhalten war, scheint es ratsam, die Verbindung in ein Jodid überzuführen und als solches zu analysieren.

Dibenzylphosphoniumjodid.

$C_{14}H_{13}PH_3J$.

Zur Darstellung des Jodids wurde das Phosphin mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° behandelt. Das Phosphin ging in Lösung und nach einiger Zeit schied sich die Verbindung als gelbe Krystallmasse aus. Das Jodid bildet, aus Alkohol krystallisiert, kleine farblose Nadeln, welche sich an der Luft schnell unter Abscheidung von Jod zersetzen.

0,1184 gr Substanz gaben 0,0799 gr AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J 37,1 %.	36,5 %.

Dibenzyldiäthylphosphin.

$C_{14}H_{13}P(C_2H_5)_2$.

Die Bildung des Dibenzyldiäthylphosphins geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_{14}H_{13}PCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = C_{14}H_{13}P(C_2H_5)_2 + ZnCl_2.$$

Zur Darstellung wurden 10 gr Zinkäthyl in viel trocknem Aether gelöst und nach und nach eine ätherische Lösung von 12 gr (20,5 Theorie) Dibenzylchlorphosphin unter Abkühlen und beständigem Einleiten trockner Kohlensäure hinzugegeben. Es wurde ein bedeutender Ueberschuss von Zinkäthyl angewandt, da die Erfahrung gezeigt hatte, dass die Ausbeute sehr von einem Ueberschuss an Zinkäthyl abhängig, und im Falle auch nur wenig mehr als die berechnete Menge Chlorphosphin angewandt wurde, die Ausbeute ausserordentlich gering war.

Der Aether wurde hierauf auf dem Wasserbade im Kohlensäurestrom zum grösseren Teile abdestilliert.

Die restierende Flüssigkeit wurde, um die Reaktion etwas zu mildern (wegen des überschüssigen Zinkäthyls) zuerst mit wasserhaltigem Aether und dann tropfenweise mit Wasser zersetzt, und solange mit Natronlauge übersättigt, bis sich der entstandene Niederschlag von Zinkhydroxyd gelöst hatte.

Das gebildete Phosphin wurde hierauf mit Aether ausgeschüttelt und längere Zeit mit geschmolzenem Kaliumkarbonat getrocknet. Der Aether wurde nun im Kohlensäurestrom abdestilliert. Das als gelblich gefärbte dicke Flüssigkeit restierende Phosphin wurde der fraktionierten Destillation im Kohlensäurestrome und luftverdünnten Raume unterworfen.

Das Dibenzyldiäthylphosphin ist eine widerwärtig riechende, Kopfschmerzen verursachende, das Licht brechende klare Flüssigkeit, welche bei 250 ° C. und 45 mm Druck siedet. Sie oxydiert sich nicht an der Luft, weshalb auch ihr Geruch ein lange anhaltender ist.

0,1410 gr Substanz gaben,
mit chromsaurem Blei und Kaliumdichromat verbrannt,
0,4120 gr CO_2 und 0,1241 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C 80 %	79,7 %.
H 8,5 %	9 %.

In concentrierter Salzsäure löst sich die Verbindung nicht, setzt man jedoch diesem Gemisch Platinchlorid zu, so fällt eine rotgelbe Masse aus, die anscheinend ein Platinchloriddoppelsalz war, welche aber nicht krystallinisch erhalten werden, und infolge dessen nicht weiter untersucht werden konnte.

Ebenso verwirklichte sich die Hoffnung, durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das Phosphin eine Verbindung zu erhalten, nicht. Das

Phosphin färbte sich zwar dunkelrot, beim Zusatz von Schwefelkohlenstoff jedoch liess sich keine einheitliche Verbindung erhalten.

Methyldiäthyldibenzylphosphoniumjodid.

$C_{14}H_{13}P(C_2H_5)_2CH_3J$.

Während das Diäthylphenylphosphin sich nur langsam mit Jodmethyl verbindet, scheinen die höheren Homologen leicht die betreffende Jodphosphoniumverbindung zu bilden.

Das Dibenzyldiäthylphosphin reagiert im unverdünnten Zustande äusserst heftig mit Jodmethyl.

Zur Darstellung der Verbindung wurde das Phosphin in Aether gelöst und Jodmethyl im Ueberschuss hinzugegeben. Nach einiger Zeit schied sich die Verbindung als weisser Krystallzucker aus. Dasselbe wurde in Alkohol gelöst und mit Aether ausgefällt.

0,1730 gr Substanz gaben 0,0984 gr Ag.

Berechnet:	Gefunden:
J 30,8 %	30,7 %.

Das Methyldiäthyldibenzylphosphoniumjodid bildet schöne glänzende Blättchen oder kleine Nadeln, welche büschelförmig zusammenstehen und welche bei 175° schmelzen.

Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und in heissem Wasser, unlöslich in Aether.

Methyldiäthyldibenzylphosphonium-Platinchlorid.

$[C_{14}H_{13}P(C_2H_5)_2CH_3HCl]PtCl_4$.

Zur Darstellung des obigen Salzes löst man das Methyldiäthyldibenzylphosphoniumjodid in Alkohol und kocht es mit frisch gefälltem Chlorsilber.

Das Chlorsilber geht alsdann in Jodsilber über, während das Chlor an Stelle des Jods tritt. Alsdann versetzt man die vom Jodsilber abfiltrierte Lösung mit Platinchlorid im Ueberschuss. Das Salz fällt alsdann als gelbroter Niederschlag aus, welcher aus heissem Alkohol umkrystallisiert wird. Es bildet schöne gelbrote warzenförmige Krystalle.

0,07038 gr gaben 0,0212 gr Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt 30 %.	29,6 %.

Triäthyldibenzylphosphoniumjodid.

$C_{14}H_{13}P(C_2H_5)_3J$.

Während das Diäthyldibenzylphosphin sich mit Jodmethyl unter heftiger Reaktion verbindet, reagiert es mit Jodäthyl nur träge.

Zur Darstellung der obigen Verbindung wurde das Phosphin in einem Kölbchen mit überschüssigem Jodäthyl zusammengebracht. Die beiden Flüssigkeiten schienen anfangs nicht auf einander einzuwirken, erst nach längerem Stehen verwandelten sie sich in eine weisse Krystallmasse. Diese wurde in warmem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt.

Das Jod krystallisiert in schönen glänzenden weissen Blättchen.

0,1615 gr Substanz gaben 0,0895 AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J 29,81 %.	29,9 %.

Die Verbindung schmilzt bei 201–202° C. ist schwer in kaltem, leicht in warmem Alkohol und heissem Wasser löslich, unlöslich in Aether.

Dimethyldibenzylphosphin.

$C_{14}H_{13}P(CH_3)_2$.

Das Phosphin entsteht analog der Aethylverbindung nach folgender Gleichung:

$C_{14}H_{13}PCl_2 + Zn(CH_3)_2 \quad C_{14}H_{13}P(CH_3)_2 + ZnCl_2$.

Behufs Darstellung wurde eine Lösung von 10 gr Dibenzylchlorphosphin in trocknem Aether unter beständigem Einleiten von trockner Kohlensäure tropfenweise zu 15 gr Zinkmethyl, die ebenfalls mit Aether verdünnt waren, unter Abkühlen hinzugegeben. Nach zweistündigem Stehen wurde der Aether zum grössten Teile auf dem Wasserbade abdestilliert, hierauf tropfenweise Wasser hinzugegeben, und so lange mit Natronlauge versetzt, bis sich der entstandene Niederschlag von Zinkhydroxyd wieder gelöst hatte. Das Phosphin wurde hierauf mit Aether ausgeschüttelt und längere Zeit mit geschmolzenem Kaliumkarbonat getrocknet. Der Aether wurde alsdann abdestilliert und das als gelbliche dicke Flüssigkeit zurückbleibende Phosphin in einer verdünnten Kohlensäureatmosphäre der fraktionierten Destillation unterworfen. Auch hier wurde analog wie beim Diaethylphosphin ein bedeutender Ueberschuss von Zinkmethyl zur Anwendung gebracht, jedoch war die Ausbeute bei weitem nicht so gut wie bei dem Diäthylphosphin.

0,1872 gr Substanz gaben,
mit chromsaurem Blei und Kaliumdichromat verbrannt,
0,5455 gr CO_2 und 0,1364 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C 79,7 %.	79,4 %.
H 7,9 %.	8,1 %.

Das Dimethyldibenzylphosphin ist eine wasserhelle bewegliche Flüssigkeit, die das Licht stark

bricht, einen höchst widerwärtigen Geruch hat und deren Dämpfe Kopfschmerzen und Uebelkeit hervorrufen. Es siedet bei 215° C. unter 25 mm Druck.

Auch dieses Phosphin bildet kein Platinchloriddoppelsalz. Beim Kochen mit concentrierter Salzsäure und Platinchlorid schied sich eine gelblich gefärbte ölige Flüssigkeit ab, welche nicht krystallinisch erstarrte.

Trimethyldibenzylphosphoniumjodid.

$C_{14}H_{13}P(CH_3)_2J$.

In demselben Maasse wie Diäthylphosphin so reagiert auch das Dimethylphosphin in unverdünntem Zustande äusserst heftig mit Jodmethyl. Es wurde deshalb zum Zwecke der Darstellung der obigen Verbindung das Phosphin in Aether gelöst und Jodmethyl im Ueberschuss hinzugegeben.

Nach einiger Zeit schied sich die Verbindung als weisse Krystallmasse aus. Dieselbe wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1207 gr Substanz gaben 0,0775 gr AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J 33,1 %	32,9 %

Das Jodid bildete schöne glänzende Blättchen vom Schmelzpunkte 236° C., es ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht jedoch in warmem Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Aether.

Trimethyldibenzylphosphonium-Platinchlorid.

$[C_{14}H_{13}P(CH_3)_3Cl]_2PtCl_4$.

Zur Darstellung des Platinchloriddoppelsalzes wurde das Jodid mit frisch gefälltem Chlorsilber gekocht und nachdem abfiltriert, Platinchlorid im Ueberschuss hinzugegeben. Die Verbindung fiel sofort als gelbes Pulver aus, welches aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

Es bildet Blättchen von gelbroter Farbe.

0,0592 gr Substanz gaben 0,0186 gr Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt 31,2 %.	31,4 %.

Aethyldimethyldibenzylphosphoniumjodid.

$C_{14}H_{13}P(CH_3)_2C_2H_5J$.

Ebenso wie das Diäthylphosphin sich nur träge mit Jodäthyl verbindet, so reagiert das Dimethylphosphin nur langsam mit Jodäthyl. Um obige Verbindung darzustellen, wurde das Phosphin mit einem Ueberschuss von Jodäthyl versetzt. Nach längerem Stehen schied sich die Verbindung als feste Krystallmasse aus, welche in Alkohol gelöst und umkrystallisiert wurde.

0,1702 gr Substanz gaben 0,0994 gr AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J 31 %.	30,9 % .

Das Aethyldimethyldibenzylphosphoniumjodid krystallisiert in schönen glänzenden weissen Blättchen vom Schmelzpunkte 185 ° C. Es ist leicht in kaltem Alkohol und in heissem Wasser löslich, dagegen unlöslich in Aether.

Oxydationsversuche der Dibenzylphosphinsäure.

Die Hoffnung — analog wie Michaelis und Paneck eine Benzophosphinsäure durch Oxydation der Methylgruppe der Tolylphosphinsäure erhalten haben — durch Oxydation der Dibenzylphosphinsäure eine Desoxybenzoinphosphinsäure und Benzilphosphinsäure zu erhalten, ging nicht in Erfüllung.

Zum Zwecke der Oxydation zu Benzilphosphinsäure wurden 5 gr Phosphinsäure (1 Molekül) in überschüssiger Natronlauge gelöst und nachdem die Lösung auf ungefähr 1 Liter verdünnt war, eine solche von 10 gr Kaliumpermanganat allmählich hinzugefügt.

Die Oxydation dauerte mehrere Tage. Nachdem dieselbe beendet, wurde von dem ausgeschiedenen Manganhyperoxyd abfiltriert und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde hierauf mit koncentrierter Salzsäure zu einem Brei angerührt, mit Wasser versetzt und die abgeschiedene pulverige Masse aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Das Filtrat wurde wieder zur Trockne verdampft und mit Salzsäure behandelt. Es hatte sich nun nicht wie erwartet eine Benzilphosphinsäure gebildet, sondern die Dibenzylphosphinsäure hatte sich gespalten und der eine Teil war zu Benzoesäure oxydiert, während der andere Teil zu Benzophosphinsäure oxydiert war.

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ | \\ C_6H_4CH_2 \\ | \\ PO(OH)_2 \end{matrix} + 5\,O = C_6H_5COOH + C_6H_4\begin{matrix} COOH \\ \diagup \\ \diagdown \\ PO(OH)_2 \end{matrix} + H_2O.$$

Die Benzoesäure krystallisierte aus der wässerigen Lösung, während die Benzophosphinsäure mit Salzsäure ausgezogen wurde. Beide wurden am richtigen Schmelzpunkte erkannt.

Versuche zur Darstellung des Stilbenchlorphosphins.

Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Stilben bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Um obige Reaktion auszuführen, wurde in ähnlicher Weise wie bei der Darstellung des Dibenzylchlorphosphins verfahren.

20 gr Stilben wurden mit 26,6 gr Phosphortrichlorid und $2^1/_2$ gr Aluminiumchlorid in einem geräumigen Kolben zusammengebracht.

Zu Anfang trat noch keine Salzsäureentwickelung ein, während dieselbe beim Erwärmen ausserordentlich stark wurde. Nachdem 36 Stunden am Rückflusskühler erhitzt war, hatte die Sälzsäureentwicklung fast aufgehört und die Reaktion schien beendet. Der anfangs klare Kolbeninhalt hatte sich braun gefärbt und war dickflüssig geworden.

Derselbe wurde nun mehrere Male mit trocknem Petroläther ausgeschüttelt, dieser dann auf dem Wasserbade abdestilliert und die restierende Flüssigkeit bis 150° C. erhitzt. Den Rückstand unterwarf ich hierauf im luftverdünnten Raume und Kohlensäurestrome der fraktionierten Destillation. Zuerst ging etwas Stilben über, hierauf stieg das Thermometer auf 260° C. und es ging bis 270° C. bei 30 mm Druck ein rotbraunes Destillat in reichlicher Menge über, welches sofort in der Vorlage zu einem durchsichtigen Harze erstarrte.

Die Anfangs gehegte Hoffnung, es sei dieses Destillat das gewünschte Chlorphosphin, bestätigte sich nicht. Das Harz hat einen durchdringenden Phosphingeruch und schmilzt bei 74—75° C. Angestellte Versuche ergaben, dass dasselbe kein Chlor,

wohl aber Phosphor enthielt. Mehrere Analysen liessen jedoch auch den Phosphor nur als anhängend erscheinen.

0,4733 gr Substanz
gaben 0,0290 gr $Mg_2P_2O_7$ = 2,3 % Phosphor.

Das Harz ist in heissem Alkohol und Aether löslich, konnte aber trotz wiederholten Lösens nicht krystallinisch erhalten werden.

In der Hoffnung, das Chlorphosphin durch Erhitzen von Stilben mit Phosphortrichlorid im geschlossenen Rohr zu erhalten, wurden 5 gr Stilben mit einem Ueberschuss von Phosphortrichlorid 12 Stunden lang auf 250 ° C. im geschlossenen Rohr erhitzt. Jedoch auch dieser Versuch führte nicht zum Ziele, es wurde dasselbe Produkt erhalten, welches beim vorhergehenden Verfahren resultierte, ein durchsichtiges rotes Harz, welches bei 75—76 ° C. schmilzt. Da dieses in keiner Weise näher charakterisiert werden konnte, so wurde von einer weiteren Untersuchung abgesehen.

Da nun zu vermuthen war, dass in dem von der Chloraluminiumreaction erhaltenen Rückstande vielleicht ein phosphorhaltiges Product enthalten sei, so wurde dieser mit Wasser zersetzt längere Zeit gekocht und dann mit Ammoniak versetzt. Allein weder aus der ammoniakalischen Lösung noch aus dem Rückstand konnte eine krystallinische organische Substanz erhalten werden. Es scheint also die doppelte Bindung des Stilbens die Bildung eines Chlorphosphins zu verhindern, da bei dem Dibenzyl die Bildung des Chlorphosphins verhältnissmässig glatt vor sich geht.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis im chemischen Laboratorium der Universität zu Rostock ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für das rege Interesse, das er der Arbeit entgegenbrachte, und für das stete hülfreiche Entgegenkommen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Der Verfasser.